

D/6a

(JP-B-5-40780)

CLAIMS

1. A method for producing an improved water-absorbing resin composition, being characterized by comprising a step of spraying water over surfaces of polymer particles in an amount of 0.01 to 20 weight % in terms of water based on the polymer particles, wherein the polymer particles are water-insoluble hydrophilic polymer particles from a hydrophilic and/or a water-soluble monomer and in terms of a powder dried to a water content of not higher than 20 weight %, and wherein the water contains a salt and/or a hydroxide of a multivalent metal.
2. A production method according to claim 1, wherein the amount of the salt and/or the hydroxide of the multivalent metal is in the range of 0.01 to 10 weight % based on the polymer particles.
3. A production method according to claim 1 or 2, wherein the polymer particles are particles of a super-water-absorbing resin having a water absorbency of not less than 60 ml/g.
4. A production method according to any one of claims 1 to 3, wherein the water-insoluble hydrophilic polymer is a polymer selected from the group consisting of a hydrolyzed grafted copolymer of starch-acrylonitrile, a grafted copolymer of cellulose-acrylic acid and a salt of this copolymer, a polyacrylamide crosslinked with a diviaryl compound and a partially hydrolyzed product of this polyacrylamide, a crosslinked poval, a saponified copolymer of vinyl ester-unsaturated carboxylic acid, a crosslinked poly(ethylene oxide), a crosslinked grafted copolymer of starch-acrylamide, and a crosslinked grafted copolymer of starch-acrylic acid and a salt of this copolymer.

5. A production method according to any one of claims 1 to 4, wherein the water-insoluble hydrophilic polymer is: a polymer of (the hydrophilic and/or the water-soluble monomer) and/or (a monomer which forms the hydrophilic and/or the water-soluble monomer by hydrolysis) (A) and a polysaccharide (B); a polymer of the (A) and a crosslinking agent (C); or a polymer obtained by polymerizing the (A), (B) and (C) as essential components and, if necessary, carrying out hydrolysis.

6. A production method according to any one of claims 1 to 5, wherein the obtained improved water-absorbing resin composition is used for a water-absorbing goods selected from the group consisting of a disposable diaper, a sanitary napkin, a wound dressing, an incontinence pad, and a water-absorbing enhancing agent for paper or fiber products or a sweat-absorbing property furnishing agent.

7. A production method according to any one of claims 1 to 5, wherein the obtained improved water-absorbing resin composition is used for a water-absorbing material or water-retention agent selected from a group consisting of a water-retention material for agroforestry or gardening, a water-absorbing material for construction, a dehydrating agent for civil engineering or various industries, an adsorbent for a heavy metal, a coagulant for sludge, a controlled releasing agent for a drug or perfume.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[INDUSTRIAL APPLICABILITY]

The present invention relates to a water-absorbing resin composition, a method for producing the same, and a water-absorbing material and a water-retention agent.

[CONVENTIONAL ART]

In recent years, there have begun to appear a water-absorbing materials having relatively high water-absorbing capability such as cross-linked polyethylene oxide, cross-linked poval, a hydrolysate of starch-polyacrylonitrile graft polymer, a self cross-linked type metal salt of polyacrylic acid, or the like, for sanitary goods, paper diapers and the like. However, although these materials have water-absorbing capability, they were not sufficiently satisfying ones for use as sanitary goods, paper diapers and the like, which require high water-absorbing rate. That is, because the higher water-absorbing capability strengthens the affinity to water the more, it results in a problem that uniform water permeation is inhibited and high water-absorbing rate cannot be obtained, caused by gelling which generates only at a contact part in contact between these materials and water (hereafter referred to as "unmixed-in lump of flour").

In order to improve this defect, a method for enhancing water-absorbing rate has been taken, by increasing contact surface with water by increasing surface area by fine pulverization of these water-absorbing materials. In this case, increase in surface area of the water-absorbing material increases water-absorbing rate to a certain degree, however, full improvement of water-absorbing rate was not attained, because generation of a skin film at the contact area with water, at the particle surface, inhibited uniform water permeation.

The present inventors have proposed, in Japanese Patent Application-56-140571, a method, after dispersing a hydrophilic

cross-linked polymer into a dispersing medium, for further subjecting a cross-linking agent to cross-linking onto the surface of the relevant hydrophilic cross-linked polymer. This method is effective to enhance water-absorbing rate, because of promotion of uniform water permeation without gelling only at the contacted part, when the water-absorbing material is contacted with water, however, improvement of water-absorbing rate was not a sufficiently satisfactory level, even by this method, and it was an uneconomic method.

On the other hand, in Japanese Patent Application-59-181682, mixing of a water-insoluble water-absorbing resin and inorganic particles has been proposed, however, this method was never a satisfactory one, although a certain effect is observed in enhancement of water-absorbing rate.

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

The present inventors have intensively studied a way to solve the problems not yet solved sufficiently even by a conventional technology, that is elimination of "unmixed-in lump of flour", to enhance water-absorbing rate of the water-absorbing material, and as a result, found that liquid to be absorbed can easily pass through between each of polymer particles without adhesion between the polymer particles, by giving water containing a small amount of a salt and/or a hydroxide of a multi-valent metal, to the polymer particles, and by further cross-linking the surface layer of the polymer particles, and have thus completed the present invention.

[MEANS FOR SOLVING THE PROBLEM]

The present invention relates to a method for producing

a modified water-absorbing resin composition, characterized in that water containing a salt and/or a hydroxide of a multi-valent metal is sprayed to a water-insoluble, hydrophilic polymer particle with a powder-form and with dried to have a water content of equal to or lower than 20% by weight, onto the surface of said polymer particle, in a water amount of 0.01 to 20% by weight, relative to the relevant polymer particle.

As the salt or hydroxide of the multi-valent metal to be used in the present invention, there is included, a divalent metal such as Mg, Ca, Ba, Zn, Fe, and a trivalent metal such as Al, Fe, or the like as a multi-valent metal; an inorganic normal salt and a double salt such as a halide, a nitrate, a phosphate, a sulfate, a carbonate of these metals, or a lower organic acid salt such as an oxalate, a acetate, or the like, and a hydroxide thereof; a specific compound includes calcium chloride, magnesium chloride, ferrous chloride, aluminum chloride, polyaluminum chloride, ferric chloride, ferric nitrate, calcium nitrate, aluminum nitrate, magnesium phosphate, calcium phosphate, aluminum phosphate, magnesium sulfate, ferrous sulfate, aluminum sulfate, aluminum potassium sulfate, aluminum ammonium sulfate, calcium carbonate, magnesium carbonate, magnesium calcium carbonate, magnesium oxalate, calcium oxalate, magnesium acetate, calcium acetate, aluminum acetate, calcium hydroxide, aluminum hydroxide or the like. These compounds may be used alone or in combination. Among these, preferable one is a water-soluble compound; and a specific compound includes calcium chloride, magnesium chloride, ferrous chloride, aluminum chloride, polyaluminum chloride, ferric chloride, ferric nitrate, calcium nitrate, aluminum

nitrate, magnesium sulfate, ferrous sulfate, aluminum sulfate, aluminum potassium sulfate, aluminum ammonium sulfate, magnesium acetate, calcium acetate, aluminum acetate, calcium lactate or the like. Among these, preferable ones are a calcium salt and an aluminum salt, and particularly preferable ones are a sulfate salt and an acetate salt.

Water to be used in the present invention includes tap water, industrial water, underground water, ion-exchanged water, pure water or the like. Preferably, it is tap water.

As the water-insoluble, hydrophilic polymer from a hydrophilic and/or water-soluble monomer, to be used in the present invention, there is included a polymer of (a hydrophilic and/or water-soluble monomer) and/or (a monomer to be converted to hydrophilic and/or water-soluble by hydrolysis) (A), and a polysaccharide (B), for example, a hydrolysate of a starch-acrylonitrile graft copolymer, a cellulose-acrylic acid graft copolymer, and a salt thereof or the like; a polymer of (A) and a cross-linking agent (C), for example, a polyacrylamide cross-linked with a divinyl compound (methylenebisacrylamide, or the like) and a partial hydrolysate thereof, cross-linked poval, a saponified substance of a cross-linked vinyl ester-unsaturated carboxylic acid copolymer, cross-linked polyethylene oxide, described in JP-A-52-14689 and JP-A-52-27455 or the like; and a polymer obtained by polymerization of (A), (B) and (C) as essential components and then by carrying out the hydrolysis if necessary, for example, a cross-linked starch-acrylamide graft copolymer, a cross-linked starch-acrylic acid graft copolymer, and a salt thereof or the like, described in JP-B-53-46199, JP-B-53-46200

and JP-B-55-4462. These hydrophilic cross-linked polymers may be used in combination of two or more kinds.

The polymer particle obtained in this way is usually a dried powder form, and one with a water content of preferably equal to or lower than 20% by weight.

Particle size of the polymer particle is usually equal to or lower than 5 to 5000 μm , preferably 20 to 500 μm .

The polymer particle is usually one having a water-absorbing power of equal to or higher than 60 ml/g.

Amount of water to be newly used to the polymer particle is usually 0.01 to 20% by weight, preferably 0.5 to 10% by weight. The water amount below 0.01% by weight provides insufficient modification of the surface of the polymer particle, while the water amount over 20% by weight requires heating treatment, as well as provides too high density of the surface layer of the polymer particle, resulting in decreased water-absorbing rate instead.

Use amount of the salt and/or hydroxide of the water-soluble multi-valent metal, as a cross-linking agent, is usually 0.01 to 10% by weight, preferably 0.1 to 5% by weight relative to the relevant polymer particle, and the amount over 10% by weight makes practical use difficult, as a water-absorbing resin, due to extreme decrease in water-absorbing capability, although improves water-absorbing rate.

A method for giving water (hereafter represented by water unless otherwise specified) containing the salt and/or hydroxide of the water-soluble multi-valent metal to the polymer particle includes (I) a method for spraying the water onto the water-insoluble, hydrophilic polymer particle to be subjected

to contact treatment, and (II) a method for charging the polymer particle into water, and kneading uniformly to be subjected to contact treatment.

Temperature in the contact treatment may be room temperature, and heating is not especially required, however, heating may be performed for a time of 1 to 120 minutes, preferably 2 to 30 minutes. The polymer particle may be used as it is after the contact treatment, however, it may be subjected to further drying.

The modified water-absorbing resin composition obtained by the method of the present invention, may be used by having contained an extender, a pigment, an ultraviolet absorbing agent, an antioxidant, a fungicide, a bactericide, a herbicide, fertilizer, perfume, a deodorant, a reducing agent or the like. In particular, in the case of having the reducing agent contained to the resin composition of the present invention, a metal salt to be used also in the present invention is the primary salt, and features is added that this primary salt expresses deodorant capability.

For example, the reducing agent includes thiourea, L-ascorbic acid or the like.

The water-insoluble, water-absorbing resin composition of the present invention can be used as a water-absorbing material or a water-retention agent. This water-absorbing material or water-retention agent includes the following examples.

(i) A water-absorbing material or water-retention agent for water-absorbing goods

One described in, for example, Japanese Patent Application-49-149090, JP-A-57-82566 or the like, such as a

disposable diaper, a sanitary napkin, a wound dressing, an incontinence pad, a water-absorbing enhancing agent for various types of paper and fiber products, a sweat-absorbing property furnishing agent or the like.

(ii) A water-retention material for agroforestry and gardening

One described in, for example, JP-B-55-4462, JP-A-52-82715, JP-B-56-45882, JP-A-58-31919 or the like, such as a soil water-retention enhancing agent, an effect persistent agent for an agrichemical and fertilizer, a substitute goods for a bog moss, a water-retention agent for plant transplant, a water-retention agent for plant growth pot, or the like

(iii) A water-absorbing material for construction

A dew condensation prevention agent for interior construction material such as a wall material, a ceiling material, for example, one described in, JP-A-58-65075 or the like.

(iv) Others

A dehydrating agent (a liquid dehydrating agent such as methanol, ethanol, benzine, petroleum ether, gasoline, plant oil, heavy oil or the like) for civil engineering and various industries, an adsorbent for a heavy metal, a coagulant for sludge, a controlled releasing agent for various drugs or perfume or the like, for example, those described in JP-B-58-1624B, JP-A-58-107430 or the like.

[Examples]

Explanation will be given below still more on the present invention with reference to Examples, however, the present invention should not be limited thereto.

Examples 1 to 4

Into a chamber (1.8 L) of an apparatus (for example, a spray drier apparatus, CA-21, manufactured by Yamato Scientific Co., Ltd.) equipped with a blowing entrance of air, a discharge exit thereof and a spray nozzle of water, 40 g of a water-insoluble, hydrophilic polymer particle ("Sunwet 1M-1000U"; containing about 15% of fine particles with a size of equal to or smaller than 50 μ m, manufactured by Sanyo Chemical industries, Ltd.) was charged, and under blowing of air in an air feed rate of 0.2 m³/min., water dissolved with 10% aluminum sulfate was sprayed onto the polymer particle, under each of the conditions of 0.1%, 1%, 5% and 10%, to obtain water-absorbing resin compositions [A], [B], [C] and [D].

Examples 5 to 8

By similar operation as in Examples 1 to 4, except that blowing air was heated at 80°C, in blowing the water dissolved with 10% aluminum sulfate to the inside of the chamber, and it was held for 5 minutes after the blowing, water-absorbing resin compositions [E], [F], [G] and [H] were obtained.

Example 9

Water-absorbing amount and water-absorbing rate of 0.9% saline solutions of the water-absorbing resin compositions obtained in Examples 1 to 8 were measured and the results were shown in Table 1. It should be noted that a method for measuring the water-absorbing amount was as follows: 200 mesh nonwoven fabric made of nylon was formed into a bag-shape, and 1 g of the resin composition was sealed therein, and immersed in the 0.9% saline solution for 30 minutes, then the resin composition was pulled up and rinsed for 15 minutes to measure weight increase. In addition, water-absorbing rate was measured as follows: the

200 mesh nonwoven fabric made of nylon was put on a supporting plate having a small hole, and 0.1 g of the resin composition was put thereon to measure absorption amount of the 0.9% saline solution by the resin composition during 2 minutes of contacting with the solution from the lower surface, and converted the value to absorption amount per 1 g of the resin composition.

Comparative Examples 1 to 3

Comparative Example 1

"Sunwet 1M-1000U", a non-treated product.

Comparative Example 2

A water-absorbing resin [J] was obtained by mixing aluminum hydroxide to "Sunwet 1M-1000U", in Example 1.

Comparative Example 3

A water-absorbing resin [K] was obtained by spraying only water, without mixing aluminum hydroxide onto "Sunwet 1M-1000U" in Example 1.

Table 1

	Aluminum hydroxide (% by wt.)	Water content (% by wt.)	Aluminum sulfate (% by wt.)	Absorption amount (g/g)	Absorption rate (ml/g)
Example 1	-	0.1	0.01	64	33
Example 2	-	1.0	0.1	68	42
Example 3	-	5.0	0.5	73	53
Example 4	-	10.0	1.0	70	60
Example 5	-	0.09	0.01	65	49
Example 6	-	0.9	0.1	73	59
Example 7	-	4.5	0.5	78	62
Example 8	-	9.0	1.0	75	65
Com. Expl. 1	-	-	-	50	10
Com. Expl. 2	1.0	-	-	50	10
Com. Expl. 3	-	5.0	-	50	11

ADVANTAGES OF THE INVENTION

The modified water-absorbing resin composition obtained by the method of the present invention, and the water-absorbing material and water-retention agent containing the same are water-absorbing resin compositions promoting uniform water permeability and having extremely high water-absorbing rate. Features of the products according to the present invention is not only enhancement of water-absorbing rate, as described above, but also superior stability to humidity, that is, little generation of blocking phenomenon of resin particles themselves, even when the water-absorbing resin composition of the present invention is put under high humidity, and superior time course stability, that is, maintaining of water-retention property and shape-retention property during use for a long period of time. Still more, it has features of small dust generation in powder handling.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-7745

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 K 3/10

識別記号

CAM

庁内整理番号

6845-4J

④ 公開 昭和62年(1987)1月14日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全5頁)

④ 発明の名称 吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤

② 特 願 昭60-147305

② 出 願 昭60(1985)7月3日

⑦ 発 明 者 増 田 房 義 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑦ 発 明 者 三 木 良 一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑦ 発 明 者 館 智 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑦ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤

2. 特許請求の範囲

1. 親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子に、必須成分として、多価金属の塩および／または水酸化物を含む水を付与させてなることを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂組成物。

2. 多価金属の塩および／または水酸化物の量が該重合体成分に対して0.01～10重量％である特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂組成物。

3. 水不溶性、親水性重合体がデンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロース-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩、ジビニル化合物で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋ポリアル、ビニルエステル-不飽和カルボン酸共重合体ケン化物、架橋ポリエチレンオキシド、架橋されたデ

ンプン-アクリルアミドグラフト共重合体ならびに架橋されたデンプン-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩からなる群より選ばれる重合体である特許請求の範囲第1項または第2項記載の吸水性樹脂組成物。

4. 水不溶性、親水性重合体が(親水性および／または水溶性単量体)および／または(加水分解により親水性および／または水溶性単量体となる単量体)(A)と多糖類(B)との重合体；(A)と架橋剤(C)との重合体；または(A)と(B)と(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行うことにより得られる重合体である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか一項に記載の吸水性樹脂組成物。

5. 親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体を水分20重量％以下の粉末状樹脂粒子とし、多価金属の塩および／または水酸化物を含む水を該樹脂粒子に対し、0.01～20重量％となる量該樹脂粒子表面に散布する水不溶性吸水性樹脂の製造法。

6. 樹脂粒子が 60ml/g 以上の吸水力を有する高吸水性樹脂の粒子である特許請求の範囲第5項記載の製造法。

7. 多価金属の塩および／または水酸化物の量が該樹脂粒子に対して $0.005 \sim 10$ 重量％である特許請求の範囲第5あるいは6項に記載の製造法。

8. 親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子に、必須成分として、多価金属の塩および／または水酸化物を含む水を付与させてなる水不溶性吸水性樹脂組成物を含有してなる吸水、保水剤。

9. 吸水、保水剤が吸収性物品用吸水、保水剤である特許請求の範囲第8項記載の吸水、保水剤。

10. 吸収性物品が使い捨ておむつ、生理用ナプキン、創傷包帯、失禁用パッド、各種紙および繊維製品用吸水性向上剤または吸汗性付与剤である特許請求の範囲第8項記載の吸水、保水剤。

11. 吸水、保水剤が農林、園芸用保水剤、建築用吸水材、土木および諸工業用脱水剤、重金属吸着剤、汚泥凝固剤または薬剤、香料のコントロール・

この欠点を改良するため、これらの吸水材料を微粉化して表面積を増大させ、水との接触面をふやすことで吸水速度を高める方法がとられてきた。この場合、吸水性材料の表面積がふえることから幾分吸水速度は速くなるが、粒子表面において水の接触部に皮膜を生じ均一な水の浸透が行なわれないため、吸水速度の改良にはつながらなかった。

本発明者等は特願昭56-140571号において親水性架橋重合体を分散媒に分散させた後、さらに架橋剤を該親水性架橋重合体の表面に架橋させることを提案した。この方法は吸水材料が水と接触した場合、接触部分だけでゲル化することなく、水の均一な浸透を促進するため、吸水速度を高めるために有効であるが、この方法によっても吸水速度の改良は、まだ十分満足できるものでなく、かつ非経済的な方法であつた。

一方、特願昭59-181682号においては水不溶性吸水樹脂と無機粒子とを混合することを提案しているが、この方法は吸水速度の向上に若干の効果はあるもののとても満足できるものではなかつ

リリース化剤である特許請求の範囲第8項記載の吸水、保水剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤に関する。

〔従来の技術〕

近年、生理用品、紙おむつなどに架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポパール、デンプンポリアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、自己架橋型ポリアクリル酸金属塩など比較的高い吸水能力を有する吸水材料が出現し始めた。しかしながら、これら材料は吸水能力を有するものの高い吸水速度を必要とする生理用品、紙おむつなどに使用するには十分満足すべきものではなかつた。すなわち吸水能力を高めれば高めるほど、水との親和力が強まるため、これらの材料が水と接触した場合接触部分だけでゲル化を生じ水の均一な浸透がさまたげられ速やかな吸水速度が得られないという問題（以下ママコという）があつた。

た。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは吸水材料の吸水速度向上のために従来の技術によつても十分解決され得ない問題点すなわちママコの解消を目的として鋭意研究を重ねた結果、重合体粒子に少量の多価金属の塩および／または水酸化物を含む水を与え重合体粒子の表層をさらに架橋することにより、被吸収液が重合体粒子間の付着なしに各重合体粒子間を容易に通過出来ることを発見し本発明に到つた。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子に、必須成分として多価金属の塩および／または水酸化物を含む水を付与させることを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂組成物（第一発明）、その製造方法（第二発明）およびその吸水、保水剤としての用途（第三発明）である。

本発明において用いられる多価金属の塩または水酸化物は、多価金属として Mg 、 Ca 、 Ba 、 Zn 、 Fe

などの二価金属およびAl, Feなどの三価金属など；これら金属のハロゲン化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、炭酸塩などの無機の正塩および複塩または修酸塩、醋酸塩などの低級有機酸塩など、および水酸化物であり；具体的な化合物としては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第1鉄、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸第1鉄、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウムカルシウム、修酸マグネシウム、修酸カルシウム、醋酸マグネシウム、醋酸カルシウム、醋酸アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどがあげられる。これら化合物は単独であるいは併用して用いても良い。これらのうち好ましいものは水に可溶な化合物であり；具体的な化合物としては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化

本発明で使用される親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体としては（親水性および／または水溶性単量体）および／または（加水分解により親水性および／または水溶性となる単量体）(A)と多糖類(B)との重合体たとえばデンプン—アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロース—アクリル酸グラフト共重合体およびその塩など；(A)と架橋剤(C)との重合体たとえばジビニル化合物（メチレンビスアクリルアミドなど）で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋ポバール、特開昭52-14689号、特開昭52-27455号記載の架橋されたビニルエステル—不飽和カルボン酸共重合体ケン化物、架橋ポリエチレンオキシドなど；(A)と(B)と(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行うことにより得られる重合体たとえば特公昭53-46199号、特公昭53-46200号および特公昭55-4462号記載の架橋されたデンプン—アクリルアミドグラフト共重合体、架橋されたデンプン—アクリル酸グラフト共重合体およ

第1鉄、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸第1鉄、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、醋酸マグネシウム、醋酸カルシウム、醋酸アルミニウム、乳酸カルシウムなどがあげられる。これらのうち好ましいものはカルシウム塩、アルミニウム塩であり特に好ましい塩としては硫酸塩、醋酸塩である。

本発明において使用される水としては水道水、工業用水、地下水、イオン交換水、純水などがあげられる。好ましくは水道水である。

これらの水にはさらに親水性有機溶媒、例えば炭素数1～4のアルコール（メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなど）、ケトン（アセトンなど）、アミド（N,N-ジメチルホルムアミドなど）、スルホキシド（ジメチルスルホキシドなど）と併用してもよい。水とこれらの使用割合は特に限定されないが通常水1部に對し100倍程度までである。

びその塩などがあげられる。これらの親水性架橋重合体は二種以上併用してもよい。

このようにして得られた重合体粒子は通常乾燥された粉末状であり水分は好ましくは20重量%以下のものである。

重合体粒子の粒度は通常5～5000 μ 以下、好ましくは20～500 μ である。

重合体粒子は通常60ml/g以上の吸水力を有するものである。

重合体粒子に対する新たに使用する水の量は通常0.005ないし50重量%、好ましくは0.01～20%、さらに好ましくは0.5～10%である。水の量が0.005%未満では重合体粒子の表面の改質が不十分であり、50%を越えると加熱処理が必要となるとともに重合体粒子の表面の密度が高くなり過ぎ、かえって吸収速度が低下する。

架橋剤としての水に可溶な多価金属の塩の使用量は、親水性架橋重合体に対して通常0～10重量%、好ましくは0.1～5重量%であり、10重量%より大きいと吸水速度の改良はできるものの吸水能

力の低下がいちぢるしくなり、吸水性樹脂として実用上使用し難い。

水に可溶な多価金属塩を含む水（以下断わらない限り水で代表させる）を重合体粒子に付与する方法としては(I)水不溶性、親水性重合粒子に水をスプレーし接触処理を行なわせる、(II)水に重合体粒子を投入し均一になるよう混練し接触処理を行う方法があげられる。

接触処理における温度は室温でよく特に加熱の必要はないが、加熱を行つてもよく時間は1~120分、好ましくは2~30分である。接触処理後はそのまま使用できるが、さらに乾燥させてもよい。

本発明の改良された吸水性樹脂組成物には増量剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、除草剤、肥料、香料、消臭剤、還元剤などを含有させて用いてもよい。とくに還元剤を本発明の樹脂組成物に含有させた場合は、本発明においても使用される金属塩が第一塩となり、この第一塩が脱臭能力を発現するという特徴が加わる。

例えば還元剤としてはチオ尿素、L-アスコル

ノール、ベンジン、石油エーテル、ガソリン、植物油、重油などの液状物の脱水剤など）、重金属吸着剤、汚泥凝固剤、各種薬剤、香料等のコントロール・リリース化剤などで、例えば特公昭58-1624号、特開昭53-107430等に記述されているもの。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1~4

水不溶性、親水性重合体粒子（三洋化成工業社製 サンウエット 1M-1000 U；50 μ 以下の微粒子約15%含有）40gを空気の吹き込み口およびその排気口を備え、かつ水のスプレーノズルを備えた装置（例えば、ヤマト科学株式会社製噴霧乾燥装置 CA-21）のチャンバー（1.8ℓ）内に入れ、風量0.2m³/分で空気を吹き込みながら、重合体粒子に、硫酸アルミニウム10%を溶解させた水をそれぞれ0.1%、1%、5%、10% 噴霧し、吸水性樹脂組成物〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕を得た。

ビン酸などが挙げられる。

本発明の水不溶性吸水性樹脂組成物は吸水、保水剤として使用できる。この吸水、保水剤としては下記があげられる。

(I) 吸水性物品用吸水、保水剤

使い捨ておむつ、生理用ナプキン、創傷包帯、失禁パット、各種紙および繊維製品用吸水性向上剤、吸汗性付与剤など、例えば特願昭49-149090号、特開昭57-82566号等に記述されているもの。

(II) 農林園芸用保水材

土壌保水性向上剤、農薬・肥料用効力持続剤、水苔代替品、植物移植用保水剤、植物育成用ポット用保水剤など、例えば特公昭55-4462号、特開昭52-82715号、特公昭56-45882号、特開昭58-31919号等に記述されているもの。

(III) 建築用吸水材

壁材、天井材等の内装建材用結露防止剤など、例えば特開昭58-65075等に記述されているもの。

(IV) その他

土木および諸工業用脱水剤（メタノール、エタ

実施例5~8

実施例1~4において、チャンバー内で硫酸アルミニウム10%を溶解させた水を吹き込む際に、吹き込み空気を80℃に加熱し、吹き込み後5分間放置したほかは、同様の操作を行なつて、吸水性樹脂組成物〔E〕、〔F〕、〔G〕、〔H〕を得た。

実施例9

実施例1~8において得られた吸水性樹脂組成物の0.9%食塩水の吸収量および吸収速度を測定し、その結果を表-1に示した。なお吸収量の測定法は200メツシュのナイロン製不織布を袋状にし、これに樹脂組成物1gを封入して、30分間0.9%食塩水に浸漬した後、取り出して15分間水切りを行つた後増加重量を測定した。また吸収速度については小穴のあいた支持板の上に200メツシュのナイロン製不織布を置く。この上に0.1gの樹脂組成物を置き、下面より液体と接触させ2分間で樹脂組成物が0.9%食塩水を吸収する量を測定し、樹脂組成物1g当りの吸収量に換算した。

比較例1~3

表 一

- 比較例 1 サンウエット 1M-1000 U 無処理品。
- 比較例 2 実施例 1 においてサンウエット 1M-1000 U に水酸化アルミニウムを混合することによつて吸収性樹脂組成物〔J〕を得た。
- 比較例 3 実施例 3 においてサンウエット 1M-1000 U に水酸化アルミニウムを混合することなく水のみを噴霧することによつて吸収性樹脂組成物〔K〕を得た。

	水酸化 アルミニウム (重量%)	水分量 (重量%)	硫酸アルミ ニウム量 (重量%)	吸収量 (g/g)	吸収速度 (ml/g)
実施例 1	—	0.1	0.01	64	38
2	—	1.0	0.1	68	42
3	—	5.0	0.5	73	53
4	—	10.0	1.0	70	60
5	—	0.09	0.01	65	49
6	—	0.9	0.1	73	59
7	—	4.5	0.5	78	62
8	—	9.0	1.0	75	65
比較例 1	—	—	—	50	10
2	1.0	—	—	50	10
3	—	5.0	—	50	11

〔発明の効果〕

本発明の吸水性樹脂組成物およびこれを含有する吸水、保水剤は水の均一な浸透性を促進し著しく高い吸水速度を有する吸水性樹脂組成物である。本発明による製品の特徴は、前述の吸水速度の向上のほか、湿度に対する安定性、すなわち本発明の吸水性樹脂組成物を高湿度下に放置しても、樹

脂の粒子同志がブロッキング現象を起しにくいという特長、経日安定性、すなわち長期にわたる使用中の保水性、保形性維持の点でも優れている。更に粉体取扱い時の発塵発生が少ないという特長を有する。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

